Année 1962 No d' ordre : 57

Thèse

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le diplôme de **DOCTEUR de Troisième Cycle de Catalyse**

par

JACQUES MENARD

INGENIEUR - CHIMISTE E.S.C.I.L

Licencié - ès - Sciences

Soutenue le 8 Mai 1962

devant la Commission d' Examen :

MM. PRETTRE Président

CH. EYRAUD

S. J. TEICHNER } Membres du Jury

Y. TRAMBOUZE

Année 1962 No d' ordre : 57

Thèse

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le diplôme de **DOCTEUR de Troisième Cycle de Catalyse**

par

JACQUES MENARD

INGENIEUR - CHIMISTE E.S.C.I.L

Licencié - ès - Sciences

Soutenue le 8 Mai 1962

devant la Commission d' Examen :

MM. PRETTRE Président

CH. EYRAUD

S. J. TEICHNER } Membres du Jury

Y. TRAMBOUZE

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	M.M.P.
EYRAUD Ch.	Chimie Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie Organique

...../.....

Professeurs sans Chaire

MM.	TEICHNER	Chimie
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie Minérale
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie
	BERGEON	Physique
	MATHIEU	Mécanique

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

****

A mon Maître, M. PRETTRE

Membre correspondant de l'INSTITUT

Professeur à la Faculté des Sciences de LYON

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0027

A la mémoire de ma mère

A mon père

A mes frères et soeurs

A ma femme et à mon fils

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma bien vive affection.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU NICKEL RANEY

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE NICKEL RANEY NON PYROPHORIQUE

AVANT-PROPOS

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été poursuivies dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Villeurbanne sous la direction de Monsieur le Professeur PRETTRE. Qu'il nous permette de lui exprimer notre gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée et la confiance qu'il nous a témoignée.

Que Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique trouve ici les remerciements et le témoignage de notre reconnaissance pour ses directives, ses critiques et la compréhension qu'il nous a toujours apportée.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'UGINE. Nous sommes heureux de dire notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société et à la Direction des Services Centraux de Recherches et tout particulièrement à Monsieur LONG, Directeur à ces Services qui a toujours témoigné d'une grande attention à notre égard et orienté favorablement nos recherches.

Que Monsieur le Professeur BONNEMAY, Directeur des Laboratoires d'Electro-Chimie du C.N.R.S. à Bellevue et Monsieur H. KAGAN trouvent ici l'expression de notre gratitude pour la part importante qui leur revient dans notre étude.

Nous remercions Messieurs les Professeurs PRETTRE, EYRAUD, TEICHNER et TRAMBOUZE d'avoir accepté d'être les Membres de notre Jury.

Que tous nos camarades trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

En 1925, Murray RANEY[1] brevète une nouvelle méthode de préparation de catalyseurs au nickel. Par attaque à la soude d'un alliage nickel-silicium pulvérisé il obtient un résidu brun de nickel pyrophorique qui présente d'intéressantes propriétés catalytiques. En recherchant d'autres alliages de nickel et d'un métal attaquable par la soude, RANEY trouve que celui d'aluminium et de nickel est le plus satisfaisant. C'est le catalyseur préparé à partir de cet alliage qui est plus spécialement connu sous le nom de nickel de RANEY. Des méthodes semblables ont ensuite été brevetées en Allemagne[2], en Angleterre[3] et en U.R.S.S.[4].

Le nickel de RANEY est le catalyseur au nickel le plus communément utilisé en phase liquide. On trouve dans la bibliographie un nombre considérable d'articles sur ses multiples applications[5,23] mais c'est essentiellement un catalyseur d'hydrogénation.

L'intérêt industriel que présente le nickel de RANEY a suscité de nombreuses recherches portant en particulier sur l'élaboration du catalyseur, sa nature et le mécanisme de son action catalytique.

Sa préparation comprend celle de l'alliage nickel-aluminium dont on connait plusieurs phases de composition définie : $Ni\ Al_3$, $Ni_2\ Al_3$ et $Ni\ Al$. De plus, il renferme souvent outre des impuretés métalliques, des métaux tels que le fer dont le but est de donner à l'alliage des propriétés mécaniques convenables (facilité de broyage). Le catalyseur le plus actif est obtenu à partir d'un alliage à 50 % de nickel et 50 % d'aluminium[23].

L'attaque de l'alliage a fait l'objet de nombreux travaux; en particulier, a été étudiée l'influence de divers paramètres tels que la nature de la lessive alcaline (NaOH, KOH, K_2CO_3, Na_2CO_3 ,et NH_4OH)[24], la température et le temps. Il en résulte que le meilleur catalyseur est celui préparé par une attaque à la soude concentrée (250 g/l) à 50°C suivi d'un lavage sous atmosphère d'hydrogène[7,8,9].

L'aluminate formé par la réaction

$$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow Al\ O_2\ Na + 3/2H_2$$

est éliminé par lavage à la soude bouillante.

Le catalyseur obtenu est essentiellement constitué par du nickel ferromagnétique mais il contient également, une partie des éléments de l'alliage initial, de l'alumine et de l'hydrogène.

C'est sur ces deux composants du nickel de RANEY, l'alumine et l'hydrogène, que la plupart des chercheurs ont travaillé ces dernières années. Quel est le rôle de l'alumine ? Certains pensent qu'il s'est formé un film d'alumine et qu'il intervient dans le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène[10]. C'est ainsi que KOKES et EMMETT[11] lui supposent un effet promoteur.

Mais c'est surtout l'étude de l'hydrogène fixé initialement dans le nickel de RANEY qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux. On a d'abord cherché à déterminer la quantité d'hydrogène qu'il retenait et qui, selon les auteurs, varie de 70 à 380 cm^3, puis la nature des liaisons hydrogène-nickel (force de VAN DER WALLS, chimisorption, liaison ionique, dissolution).

Pour mesurer le volume d'hydrogène retenu, AUBRY[12] dissout un échantillon de nickel de RANEY dans l'acide chlorhydrique. L'hydrogène total dégagé est recueilli et mesuré. En défalquant de la quantité totale, la quantité provenant de l'attaque du métal par l'acide il obtient la quantité d'hydrogène occluse dans le nickel. Il trouve ainsi 150 cm^3 d'hydrogène par gramme de métal. FREIDLIN

et ZIMINOVA hydrogènent avec du nickel de RANEY des composés organiques en atmosphère d'azote, donc sans apport d'hydrogène extérieur. Ils trouvent 95 cm^3. BOUGAULT[14] extrait 140 cm^3 d'hydrogène en portant 1 g d'échantillon sous vide à 250°C. KOKES et EMMETT[15] portent l'échantillon à 500°C et obtiennent de 40 cm^3 à 100 cm^3 d'hydrogène.

FRIEDLIN[16] en U.R.S.S. et SWIETERING[17] en Hollande ne déplacent pas plus de 20 cm^3 d'hydrogène. Nous même avons utilisé la méthode de déplacement thermique et n'avons pas dépassé 20 cm^3 d'hydrogène, mais remis à l'air le nickel est porté à l'incandescence ce qui ne laisse aucun doute sur la présence de quantités importantes d'hydrogène indésorbables par des moyens physiques.

D'autres auteurs: AUBRY[18] à Grenoble puis MOREAU[19] à Nancy ont utilisé la propriété qu'a le nickel de RANEY de s'amalgamer à température ordinaire avec le mercure. MOREAU[19] opère sous vide sur du Nickel RANEY sec qui en s'amalgamant libère 17 cm^3 d'hydrogène/g . Mais le nickel seul ne s'amalgame pas. Il s'est probablement formé un amalgame ternaire: mercure-nickel-hydrogène. Les résultats sont donc bien peu concordants et dépendent non seulement de la méthode de dosage mais aussi des nombreux paramètres de la préparation du nickel de RANEY. Quant à la nature des liaisons hydrogène-nickel, la plupart des auteurs s'expriment avec prudence; RANEY, suivi par BOUGAULT[14] et VANDAËL[25], soupçonne la formation d'hydrure de nickel mais cette conception tend de plus en plus à disparaître. FRIEDLIN[16] pense qu'une partie de l'hydrogène est adsorbée et une autre partie dissoute dans le nickel. Il y a donc une grande diversité dans les interprétations concernant la nature du nickel de RANEY mais les conclusions sont encore plus incertaines lorsqu'on veut relier la teneur en hydrogène à son activité catalytique. En effet les conditions expérimentales étant peu précises celle-ci est mal définie.

CSÜROS et PETRO [20] procèdent depuis plusieurs années à une série de tests d'hydrogénation en phase liquide. Ils hydrogènent

de l'acétone, de la benzophénone, de la benzaldéhyde et du nitrobenzène et étudient l'influence de l'addition de différents sels, bases ou acides au solvant. Comme SMITH et LIEBER[21] ils constatent l'effet promoteur d'un milieu légèrement alcalin sur l'hydrogénation des groupements carbonyles mais inhibiteur dans la réduction des groupements nitroaromatiques. KUBOMATSU et WATANABE[26] pensent que l'effet promoteur de l'alcali porte sur la surface du nickel. Mais ces auteurs ne proposent pas d'interprétations ou ne tirent pas de conclusions de leurs travaux et les tests auxquels ils procèdent sont trop diversifiés pour permettre d'approcher le mécanisme interne. De plus la technique expérimentale dont ils disposent semble incapable de fournir des renseignements très précis sur la cinétique de l'hydrogénation. Aussi, grâce à la collaboration établie entre les laboratoires d'Electro-Chimie du C.N.R.S. à Bellevue et le département de Chimie de l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne, nous avons réalisé un appareil permettant de tester avec précision et rapidement les échantillons de catalyseur[27]. Cet appareil, qui mesure et enregistre la vitesse instantanée de fixation de l'hydrogène au cours d'un test d'hydrogénation, nous a permis d'étudier l'évolution dans le temps d'un catalyseur en fonction de différents paramètres tels que le pH et l'accepteur d'hydrogène. Nous avons été également amenés à extraire complètement l'hydrogène initialement contenu dans le nickel par une méthode électrochimique et à étudier le comportement du catalyseur ainsi obtenu. Cette dernière étude nous a permis de déterminer la quantité d'hydrogène fixé sur le nickel et d'entrevoir son mode de fixation.

Notre étude comporte donc trois parties:

- La préparation du catalyseur et la description de la méthode expérimentale permettant d'étudier son activité.
- L'étude de l'activité du catalyseur, du rôle joué par le pH et de celui de l'accepteur d'hydrogène.
- La désorption électrochimique du nickel de RANEY et l'étude de l'activité de la masse de contact ainsi obtenue.

CHAPITRE I

PREPARATION DU NICKEL DE RANEY ET METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE SON ACTIVITE

I - PREPARATION DU CATALYSEUR

L'alliage Ni-Al nous a été fourni par l'usine de Pomblière de la Société d'Electrochimie d'UGINE.

Il a été obtenu de la façon suivante : 40 kg d'aluminium sont portés au delà de la température de fusion (1080°C), puis 41 kg de nickel sont ajoutés en deux fois avec brassage intermédiaire. L'exothermicité de la réaction élève la température du bain jusqu'à 1720°C. L'alliage est ensuite coulé en lingotière, refroidi lentement pour atteindre la température ambiante au bout de 6 heures, puis broyé en poudre fine dont la plus grande partie passe à travers un tamis d'ouverture de 0,10 mm.

Attaque de l'alliage

Dans un ballon de 2 l. on verse 1 l. d'une solution concentrée de soude (250 g/l.), dont la température est ramenée à 15°C par circulation d'eau froide. On pèse 250 g de poudre d'alliage que l'on ajoute progressivement à la soude avec une spatule. Cette addition doit durer une heure pour éviter un emballement de la réaction.

Quand l'addition de la poudre est terminée, on cesse progressivement de refroidir le ballon, l'attaque se poursuit et la température s'élève jusqu'à 70°C. On porte le ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux sur un chauffe-ballon et amène progressivement la solution à ébullition que l'on maintient pendant 2 heures.

On décante la solution alcaline surnageant le catalyseur qui est lavé avec 1 l. d'une solution de soude 2N bouillante. L'attaque est reprise par 1 l. de soude concentrée (250 g/l) pendant 2 heures à ébullition, puis la solution est décantée et le catalyseur lavé plusieurs fois avec 2 l. de soude 2N bouillante. Le nickel ainsi obtenu est conservé en solution normale de soude sous atmosphère d'hydrogène.

II - METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE L'ACTIVITE DU NICKEL DE RANEY

Introduction

La cinétique des réactions chimiques liquide-gaz est généralement suivie en mesurant le volume de gaz consommé. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une réserve de réactif gazeux importante et la mesure de la variation de volume ou de pression est souvent imprécise. Pour palier cet inconvénient il est plus intéressant de produire le réactif gazeux au fur et à mesure de sa consommation. Si le réactif gazeux est préparé par électrolyse, on peut envisager une méthode d'étude basée sur la mesure du courant d'électrolyse.

L'hydrogénation s'effectue dans un système clos comprenant l'enceinte réactionnelle et la cellule d'électrolyse. Les variations de la pression du réactif gazeux, au voisinage de la pression atmosphérique, agissent sur un système de deux rhéostats à curseur de mercure qui règle automatiquement l'intensité du courant d'électrolyse de telle façon qu'à chaque instant la production d'hydrogène compense exactement sa consommation.

L'enregistrement de l'intensité au moyen d'un dispositif approprié décrit la vitesse instantanée en fonction du temps puisque nous avons :

$$I = k \frac{d(H_2)}{dt} = f(t)$$

Ce dispositif nous paraît plus simple que certaines autres techniques ampérométriques ou que les méthodes coulométriques qui

font intervenir des servomécanismes[28,29,30,31] ou électroniques[32]. La qualité des enregistrements dépend uniquement du soin apporté à la purification du mercure du dispositif manométrique.

Appareillage

Nous avons réalisé l'appareil de la figure 1 dans lequel nous avons en F l'enceinte réactionnelle reliée à gauche à une cellule d'électrolyse à laquelle est adjoint un dispositif manométrique de régulation. L'enceinte F est un récipient en verre pyrex fermé par un rodage conique dont l'étanchéité est assurée par un joint téflon. Un agitateur magnétique M et des lames de verre fixes P dispersent l'hydrogène dans la phase liquide: solvant et réactif à hydrogéner. La cellule d'électrolyse est du type "à cloche" de façon à recueillir séparément les deux gaz issus de l'anode (A) et de la cathode (C). Les variations de pression de l'hydrogène sont transmises à un premier réservoir (T) une deuxième colonne de mercure inclinée (R_A). Les deux colonnes de mercure jouent le rôle de curseurs des deux rhéostats R_A et R_B disposés dans le circuit électrique d'électrolyse suivant la figure 2.

Ces deux rhéostats sont obtenus en enroulant environ 3 m de fil de platine (environ 40 Ω) sur une baguette de verre pyrex de 2,5 mm de diamètre. Aux extrémités de cette baguette sont soudés deux fils de platine plus rigides (0,5 mm de diamètre) auxquels sont soudées les extrémités de l'enroulement. Le bobinage du fil a été fait sur tour à raison de 4 spires par millimètre. Ces résistances sont introduites dans les tubes manométriques qui ont un diamètre intérieur de 5 mm de telle façon qu'elles s'appuient sur les contacts de platine pour laisser libre le passage inférieur au curseur de mercure.

L'eau distillée contenue dans le réservoir T qui transmet les variations de la pression d'hydrogène au courseur de mercure du rhéostat R_A, assure également une grande mobilité des deux curseurs en mouillant le verre et de plus, refroidit les résistances avec l'aide des enveloppes réfrigérantes (E). Un tel dispositif permet

fig 1

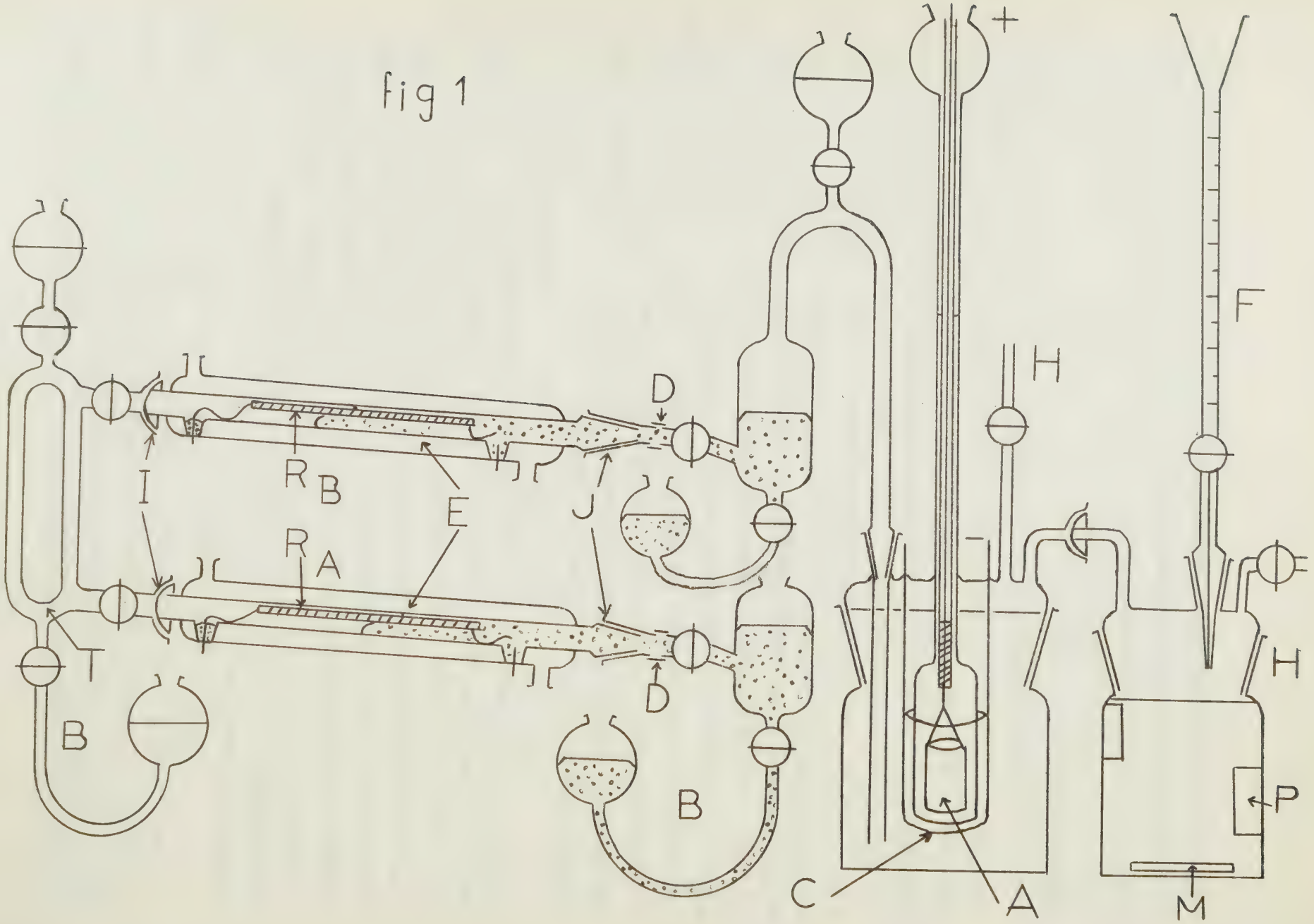
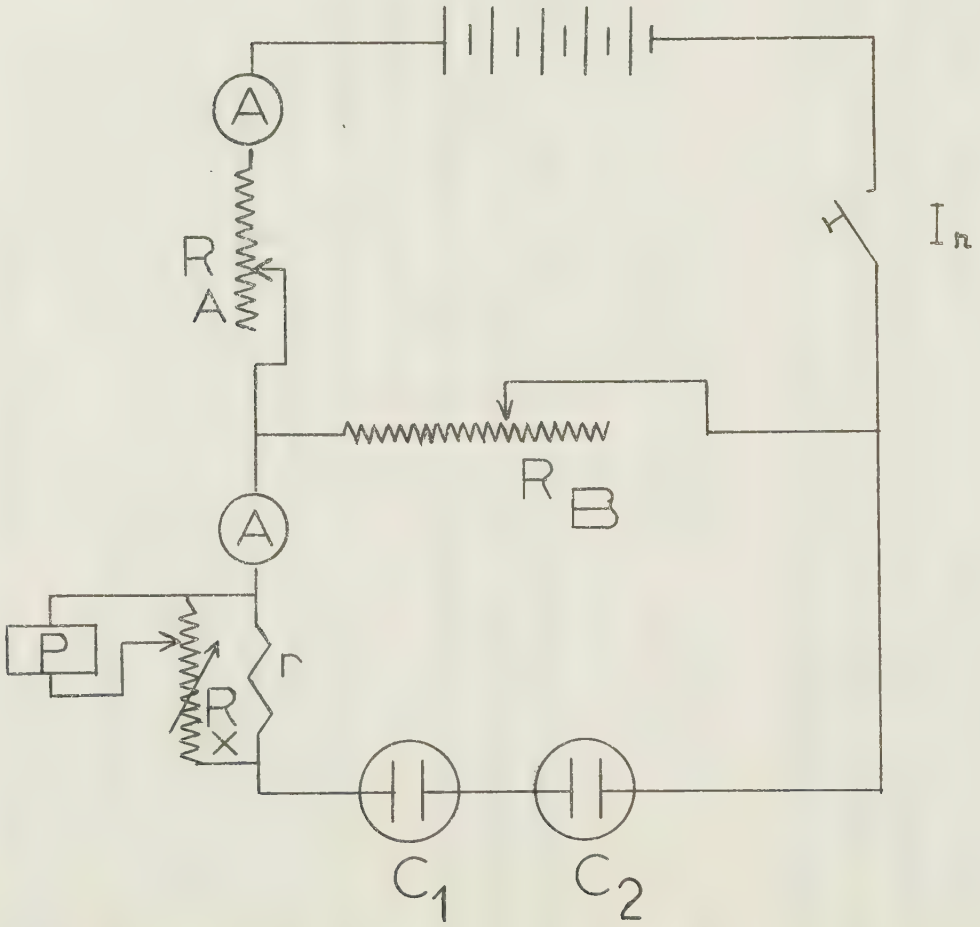


fig . 2



le passage d'une intensité de 1,5 A (environ 10 cm^3 d'hydrogène par minute) dans la cellule d'électrolyse. Les deux tubes manométriques sont fixés aux réservoirs à mercure au moyen d'un rodage conique, avec joints en téflon (J) orientable grâce à un raccord en chlorure de polyvinyle (D), et au réservoir (T) par rodages sphériques(I). Il est absolument nécessaire d'utiliser du mercure très propre, de préférence bidistillé.

Avec ce dispositif il est possible également de mesurer la quantité d'hydrogène consommé au bout d'un temps donné, ce qui permet de suivre l'avancement de l'hydrogénation. Pour cela, il suffit de placer en série dans le circuit une cellule d'électrolyse C_2 avec la cellule C_1. L'hydrogène produit par C_2 est recueilli dans une burette graduée susceptible de fonctionner en coulomètre à gaz enregistreur[33].

Le montage électrique de la figure 2 donne la disposition des deux rhéostats R_A et R_B. Le courant I passant dans les cellules d'électrolyse calculé à partir des lois du courant continu, suit la relation :

$$I = \frac{r_b(E-E') - r_a E'}{r_a r_b + R(r_a + r_b)}$$

où E est la force électromotrice des accumulateurs
E' la force contreélectromotrice des cellules d'électrolyse
R la somme des résistances internes des cellules et de la résistance fixe r .

Les deux rhéostats R_A et R_B sont disposés de telle façon que la somme des résistances r_a et r_b soit constante.

Le courant de l'électrolyse I est maximum pour $r_a = o$

$$I = \frac{E-E'}{R}$$

et on a $I = 0$ pour $r_b (E-E') = r_a E'$

L'enregistrement de l'intensité est assuré au moyen d'un potentiomètre enregistreur P étalonné par rapport à un ampèremètre A. Il enregistre au moyen d'une résistance R_x d'environ 100000 Ω une fraction constante de la différence de potentiel $v = rI$ créée par la résistance fixe r et le courant électrolytique I à mesurer.

Exemple et application

Réglage des tubes manomètriques.

On ouvre les robinets H pour établir la pression atmosphérique au dessus de l'électrolyte; puis au moyen des contres-burettes à mercure et à eau distillée (D), on place les curseurs de mercure des rhéostats de telle façon que l'on ait $r_a = o$ et r_b maximum. On ferme les robinets H puis l'interrupteur I_n (figure 2) . L'hydrogène se dégage et une légère surpression s'établit dans l'enceinte close. Les curseurs de mercure découvrent alors des spires du rhéostat R_A et couvrent celles du rhéostat R_B . On règle l'inclinaison des tubes manométriques en abaissant ou en élevant le réservoir T. Le courant d'électrolyse doit alors s'annuler lorsque l'électrolyte s'est élevé d'environ 10 cm dans le tube qui prolonge le compartiment anodique.

Hydrogénation d'un composé

On place le solvant et le catalyseur dans l'enceinte réactionnelle F. A l'aide des deux robinets (H), on purge avec de l'hydrogène, puis on ferme ces deux robinets. On établit le courant en fermant I_n (fig.2). Le courant d'électrolyse est d'abord maximum puis s'annule rapidement. La solution est alors convenablement agitée à l'aide du barreau magnétique M et le réactif à hydrogéner est introduit au moyen de la burette graduée qui surmonte la cellule. Il s'établit une pression d'hydrogène qui agissant sur les manomètres, règle le courant d'électrolyse en fonction de la vitesse de consommation de l'hydrogène.

Interprétation des résultats

L'enregistrement de la cinétique d'une hydrogénation donne la courbe $I = f(t)$. Si on admet un rendement faradique de 100 % l'intensité mesurée est liée au débit d'hydrogène par la loi de Faraday

$$I = \frac{2\,F}{V} \times \frac{dv}{dt} \qquad (I)$$

dans laquelle F vaut 96500 coulombs, V 22400 cm^3 et $\frac{dv}{dt}$ la vitesse de production de l'hydrogène en cm^3 $sec.^{-1}$
Cette loi peut se mettre sous la forme simplifiée

$$I = K \frac{dv}{dt} = f\,(t) \qquad (2)$$

Puisque notre dispositif permet de produire l'hydrogène au fur et à mesure de sa consommation on peut écrire (2) en remplaçant v par x, fraction de la concentration d'accepteur d'hydrogène en mole par litre transformée par v cm^3 d'hydrogène

d'où $\qquad I = K' \frac{dx}{dt}$

Calcul de K'

Pour l'étude de l'activité du nickel RANEY, nous utilisons l'acétone comme réactif accepteur d'hydrogène en solution dans l'eau, selon la réaction

$$CH_3 - CO - CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_3$$

Donc une mole d'hydrogène transforme une mole d'acétone en une mole d'alcool isopropylique et 1 cm^3 d'hydrogène correspond à $\frac{1}{V}$ mole d'acétone (V : volume molaire).

Soit l le volume en litre de solvant
La variation de la concentration molaire d'acétone $\frac{dx}{dt}$ en mole l^{-1} $sec.^{-1}$ sera reliée au débit d'hydrogène $\frac{dv}{dt}$ par la relation

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V.l} \cdot \frac{dv}{dt} \qquad (3)$$

donc l'intensité du courant d'électrolyse est reliée à la variation de la concentration d'acétone par la relation (4) obtenue à partir des relations (1) et (3)

$$I = \frac{2F}{V} \cdot V.1 \frac{dx}{dt}$$

ou

$$I = 2\,F.1.\frac{dx}{dt} \quad (4) \quad \text{et} \quad K' = 2\,F.1$$

I°) L'hydrogénation se produit à vitesse constante. Le courant d'électrolyse mesuré $I = \lambda$ (Ampères) ou $\frac{dx}{dt} = k$

avec $k = \frac{\lambda}{2\,F1}$

F = 96500 coulombs
1 volume de solvant en litre
On a donc une cinétique d'ordre 0 de vitese spécifique
k mesuré en mole $l.^{-1}$ $sec.^{-1}$

2°) La cinétique de l'hydrogénation est traduite par une décroissance linéaire de l'intensité en fonction du temps.

$$I = -\lambda t \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{dt} = -k't \qquad (5)$$

d'où $\int_a^x \frac{dx}{dt} = \int_0^t k't.\,dt$

$$a - x = k' \frac{t^2}{2}$$

$$t = \sqrt{\frac{2}{k'}} \quad (a-x)^{I/2}$$

En portant cette expression de t dans (5)

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{2\,k'} \quad (a-x)^{I/2}$$

ou $\frac{dx}{dt} = k'' \quad (a-x)^{I/2} \quad (6)$ avec $k'' = \sqrt{2k'}$

donc, une réaction chimique dont la cinétique se traduit par la

décroissance linéaire de la vitesse d'hydrogénation en fonction du temps est d'ordre I/2

$$\text{or} \quad k' = \frac{\lambda}{2\sqrt{F.I}}$$

et la vitesse spécifique

$$k'' = \sqrt{\frac{\lambda}{F.I}} \qquad (7)$$

en mole $1/2 \quad l^{-1/2} \text{ sec.}^{-1}$

Dans l'étude que nous décrivons au chapître suivant nous rencontrerons très souvent des cinétiques d'ordre I/2 et la vitesse spécifique k" servira à définir l'activité du catalyseur.
Celle-ci est donnée par

$$k = \frac{k''}{m} = \frac{1}{m}\sqrt{4,14.10^{-5}.\lambda}$$

m : étant le poids en g de catalyseur et

$\lambda = \frac{\Delta I}{\Delta t}$ la variation de l'intensité en Ampère pendant le temps t en seconde

k : activité du catalyseur en mole $I/2 \; l^{-I/2}$ $\text{sec.}^{-1} g^{-1}$

3°) Cas général

Pour évaluer l'activité du nickel RANEY, lorsque la cinétique décrit une courbe en S (voir figure 3), on prendra la valeur maximum de la pente, c'est-à-dire au point d'inflexion de la courbe, où on admettra que l'ordre de la réaction est I/2.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ACTIVITE DU NICKEL DE RANEY
ROLES DU pH ET DE L'ACCEPTEUR D'HYDROGENE

I - MODE OPERATOIRE

On opère avec des quantités à peu près égales de nickel de RANEY que l'on prélève au moyen d'une pipette graduée de la même façon qu'un liquide. Le catalyseur est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et, comme il est ferromagnétique, il est rassemblé et transporté dans la cellule où on a préalablement versé 250 cm^3 d'eau distillée, et placé l'aimant qui sert d'agitateur.

On ajuste le couvercle qui est surmonté de deux petites burettes graduées: l'une servant à ajouter l'acétone à hydrogéner et l'autre la soude pour modifier éventuellement le pH du solvant. La cellule est ensuite adaptée sur l'appareil et maintenue à 20°C au moyen d'un bain thermostatisé.

L'enceinte est purgée à l'hydrogène au moyen des deux robinets H (voir figure 1) qui sont ensuite fermés. On établit alors le courant d'électrolyse qui doit s'annuler rapidement.

L'agitation magnétique est mise en marche et l'aimant (longueur 6 cm, diamètre 1 cm) tournant à grande vitesse, aidé par les ergots fixes de la cellule, disperse le catalyseur et l'hydrogène dans la solution.

Nous avons observé que des modifications même importantes de la vitesse de rotation de l'aimant n'interviennent pas sur la

cinétique de la réaction.

Dès le début de l'agitation, le nickel de RANEY fixe quelques cm^3 d'hydrogène (5 cm^3/g) puis on introduit à l'aide de l'une des burettes graduées 2 cm^3 d'acétone. Il faut environ 600 cm^3 d'hydrogène mesuré dans les conditions normales de température et de pression pour réduire ce volume d'acétone en alcool et cette fixation est suivie par la mesure du courant d'électrolyse. On enregistre donc $I = f(t)$ ou $\frac{d(H_2)}{dt} = f(t)$

Lorsque le courant d'électrolyse devient nul, l'hydrogénation est terminée et on peut procéder à une nouvelle addition de réactif immédiatement ou après plusieurs heures d'agitation. Il est possible de suivre l'évolution du catalyseur au cours de six ou sept hydrogénations successives, séparées par des intervalles de temps donnés.

A la fin des tests d'hydrogénation on verse le contenu de la cellule dans un cristallisoir et on détache le nickel de RANEY de l'aimant à l'aide d'une pissette. Le nickel est lavé à l'eau distillée puis rassemblé et séché sous vide à 150°C dans un pèse filtre préalablement taré. On détermine ainsi le poids exact de catalyseur utilisé.

Dans la plupart de ces expériences et sauf mention contraire la réaction est d'ordre I/2 (la courbe $\frac{d(H_2)}{dt}$ en fonction du temps est une droite)

L'enregistrement obtenu $I = -\lambda t$ permet de calculer l'activité du catalyseur à partir de la relation

$$k = \frac{k'}{m} = \frac{1}{m} \sqrt{4,14.10^{-5}.\lambda}$$

k : vitesse spécifique en mole $^{I/2}l^{-1/2}sec^{-1}$ pour 1 g de catalyseur

m : poids en gramme de nickel de RANEY

$\lambda = \frac{\Delta I}{\Delta t}$: variation de l'intensité ΔI du courant d'électrolyse en Ampère pendant le temps Δt en secondes

II - VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DU TEMPS ET DU pH

A- Le catalyseur est placé dans une solution de soude $\frac{N}{100}$ (pH 12) puis saturé en hydrogène par agitation pendant une heure.

On ajoute alors 2 cm^3 d'acétone et on obtient la courbe I de la fig.3 qui présente une forme sigmoïdale très aplatie. Dès la fin de la réaction, qui a duré 4 heures, l'hydrogénation de deux nouveaux cm^3 d'acétone donne une courbe plus linéaire et à la 3ème addition, au bout de 18 heures, on obtient une droite presque parfaite (courbe 2,figure 3) c'est-à-dire l'ordre 1/2. Les additions ultérieures donnent également une droite et les hydrogénations ne diffèrent plus que par la valeur de la vitesse spécifique. Celle-ci, rapportée à 1 gramme de catalyseur, est donnée dans le tableau I en fonction du temps.

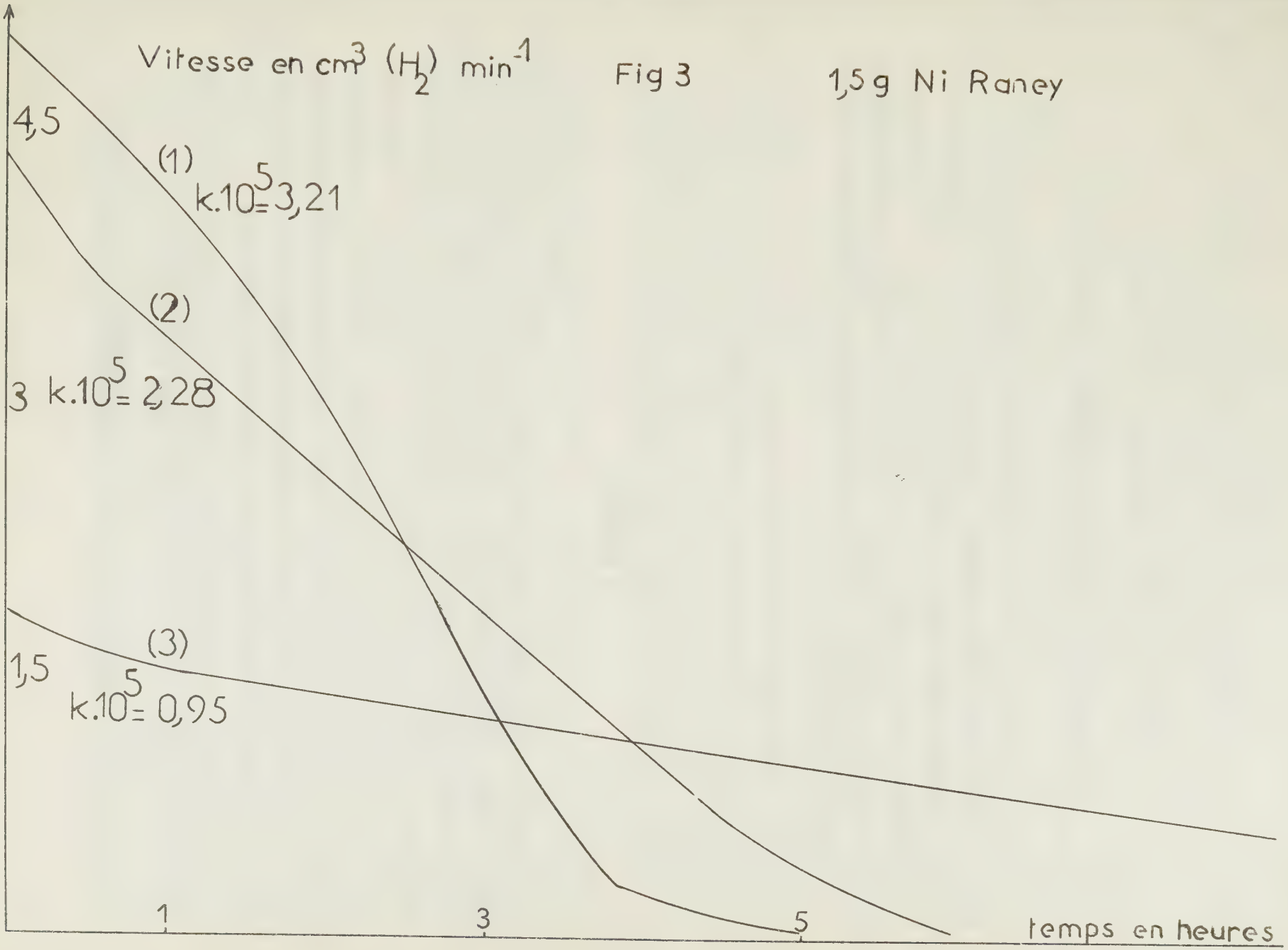
Tableau I

t en heures	1	5	18	23	40	87
$k. 10^5$	3,21	3,08	2,28	2,03	1,76	0,95

Si on maintient l'agitation en présence d'hydrogène pendant 18 heures avant d'ajouter l'acétone, au lieu d'une heure dans le cas précédent, on obtient directement la courbe 2 de la figure I. Cela signifie que le vieillissement précédemment observé n'est pas dû à la réaction mais à la seule présence de l'hydrogène ou tout au moins, à l'action conjuguée de ce réactif et du solvant.

B- Des essais identiques ont été effectués en milieu neutre.

Le tableau II résume les résultats obtenus


Vitesse en cm^3 (H_2) min^{-1}
Fig 3
1,5 g Ni Raney
4,5
(1)
$k.10^5 = 3,21$
(2)
3 $k.10^5 = 2,28$
(3)
1,5
$k.10^5 = 0,95$
1
3
5
temps en heures

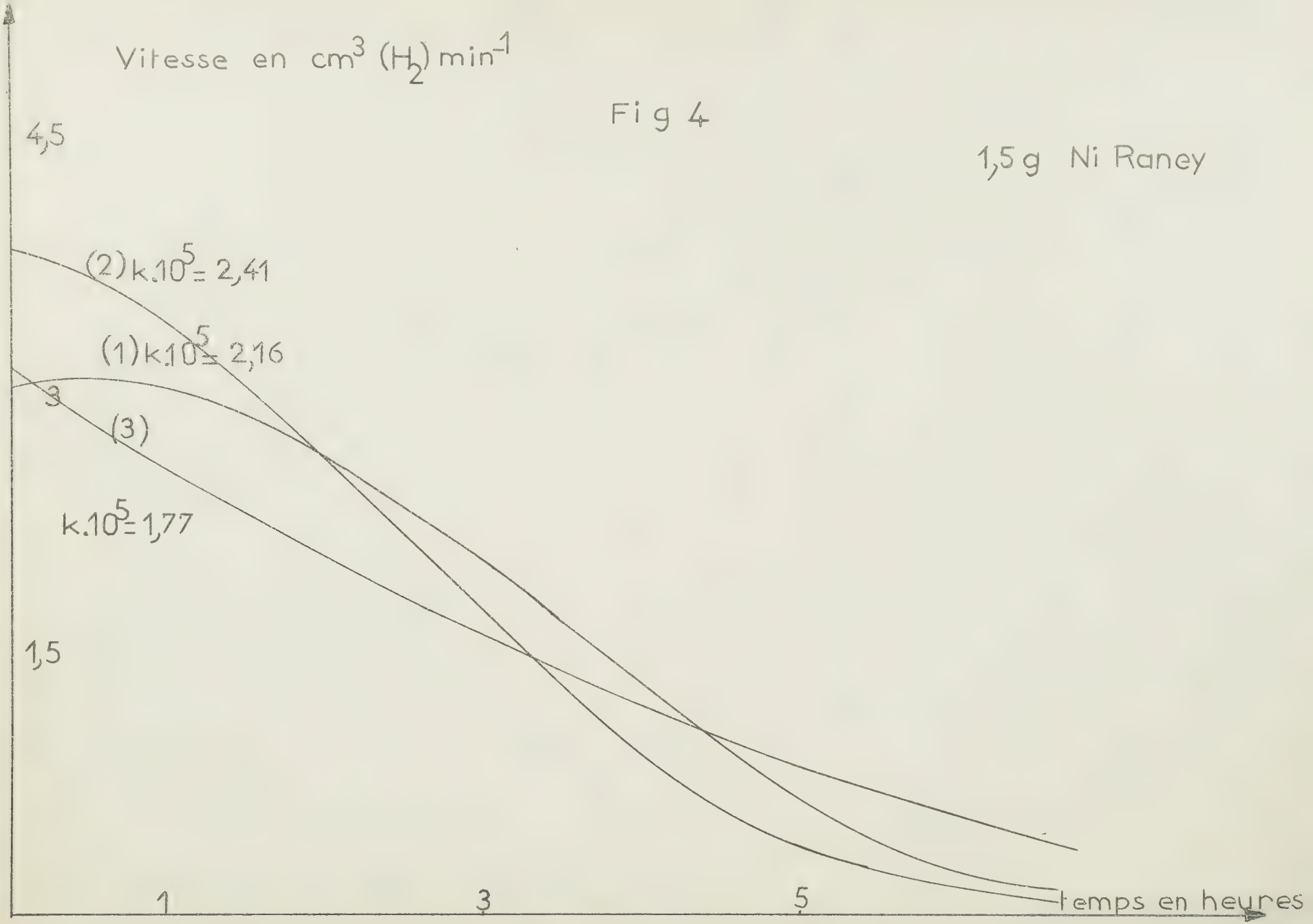
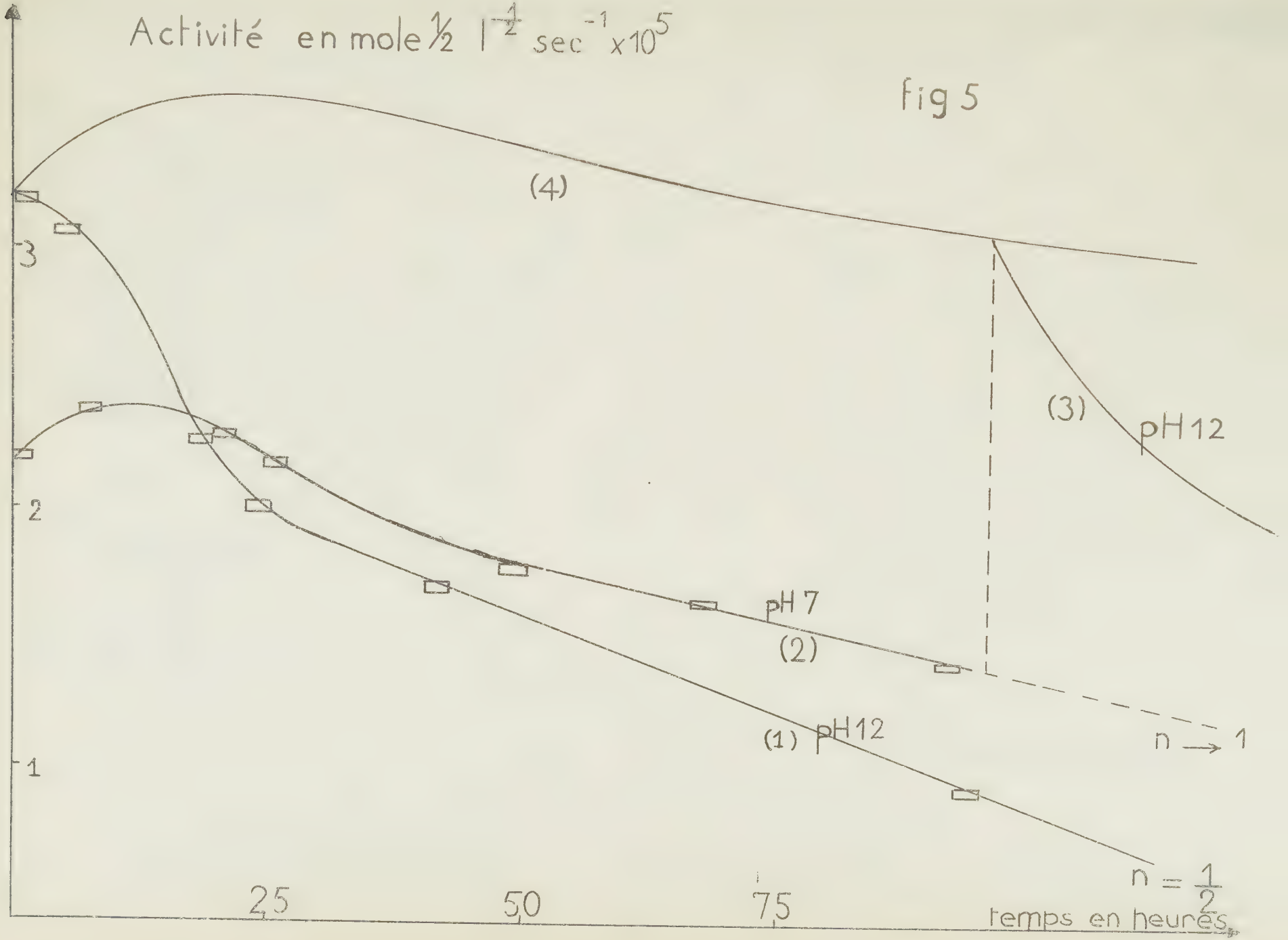

Vitesse en $cm^3 (H_2) min^{-1}$
4,5
1,5 g Ni Raney
(2) $k.10^5 = 2,41$
(1) $k.10^5 = 2,16$
3
(3)
$k.10^5 = 1,77$
1,5
1
3
5
Temps en heures

Fig 4


Activité en mole ½ l^-½ sec^-1 x10^5
fig 5
(4)
3
(3)
pH 12
2
pH 7
(2)
(1) pH 12
n → 1
1
n = ½
25
50
75
temps en heures

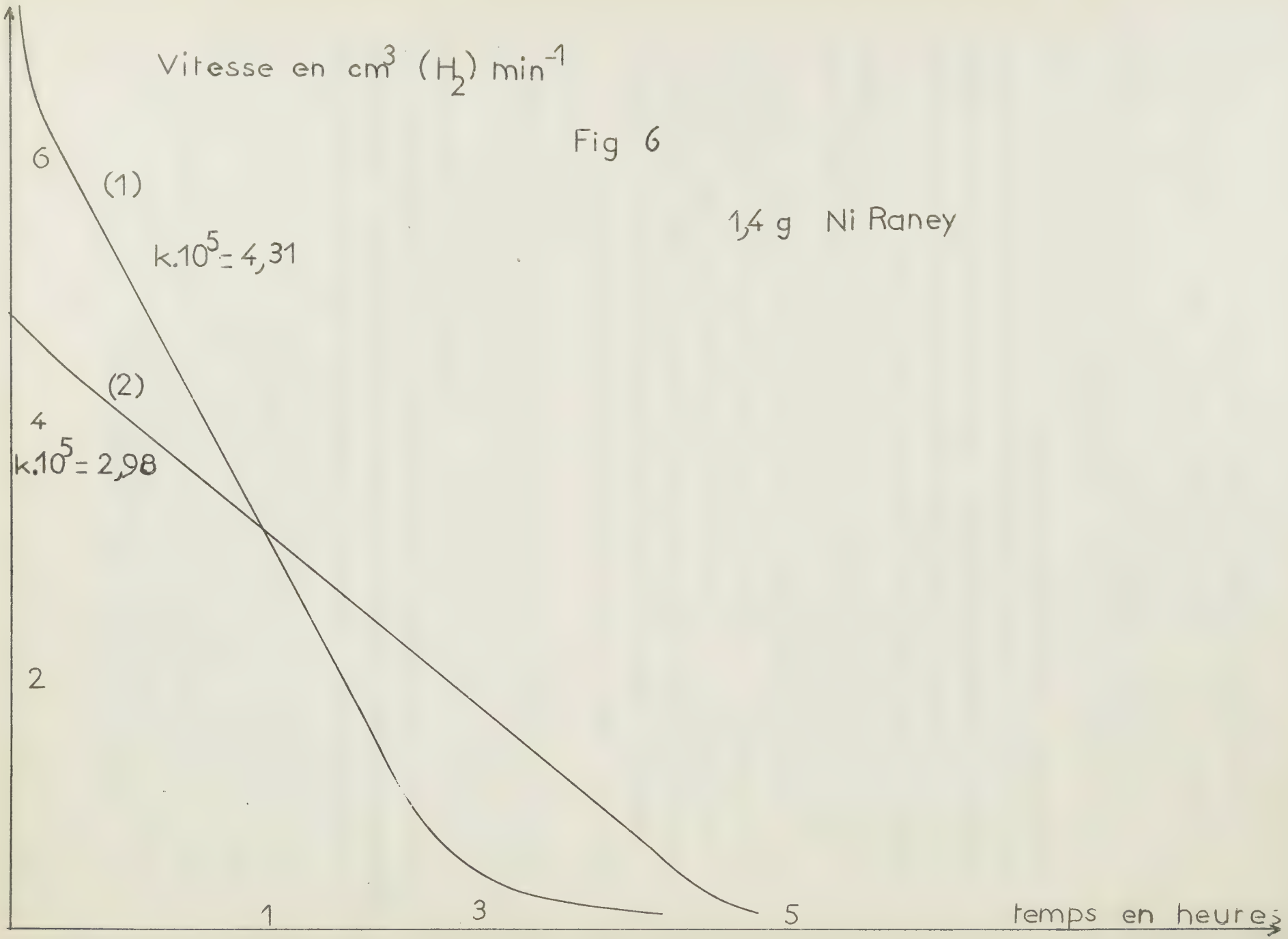


Fig 6

1,4 g Ni Raney

Tableau II

t en heures	1	7	20	25	48	68	92
k. 10^5	2,16	2,41	3,31	2,21	1,77	1,65	1,44

Sur la figure (4) sont représentés: la courbe (1) obtenue lors de la première addition de 2 cm^3 d'acétone après une heure d'agitation et les courbes (2) et (3) obtenues après 7 heures et 48 heures de fonctionnement du catalyseur.

Si après 95 heures on ramène le pH à 12 on observe une importante augmentation de l'activité ($k.10^5 = 3,14$) mais celle-ci décroît assez rapidement puisqu'au bout de 115 heures elle n'est plus que de 2,09.

Autrement dit, le fait d'opérer à pH 12 même après une centaine d'heures de fonctionnement en milieu neutre, augmente l'activité jusqu'à une valeur sensiblement égale à celle observée dans les mêmes conditions avec un catalyseur frais, mais cette exaltation est fugace. De plus, en milieu neutre, l'ordre de la réaction semble tendre vers 1 avec le temps (courbe 3, fig. 4).

Nous avons résumé les résultats décrits précédemment dans la figure 5 dont les activités sont données en fonction du temps.

La courbe 1 décrit l'évolution de l'activité du catalyseur lorsqu'on opère en milieu alcalin (pH 12) (tableau 1). On remarque une décroissance d'abord rapide de l'activité pendant 20 heures suivie d'une perte d'activité plus lente.

La courbe 2 est obtenue en milieu neutre. Si on passe ensuite à pH 12 on a la courbe 3.

La courbe 4 décrit le lieu des maxima d'activité lors du passage du milieu neutre en milieu alcalin.

III- INFLUENCE DE L'ACETONE SUR L'ACTIVITE

Le catalyseur étant placé dans une solution de soude N/100 (pH 12), on agite et ajoute progressivement 2 cm^3 d'acétone. Dès la fin de l'addition, on arrête l'agitation. Le nickel se dépose au fond de la cellule et l'hydrogénation ne se poursuit que par la lente diffusion de l'hydrogène à travers la solution. L'agitation est rétablie au bout de 15 heures et on observe une consommation extrèmement rapide d'hydrogène (courbe 1, fig. 6) qui correspond vraisemblablement à la resaturation du catalyseur, puis la réaction se poursuit normalement avec un ordre sensiblement égal à 1/2 .

L'évolution dans le temps de l'activité à partir de la remise en route de l'agitation est donnée dans le tableau III

Tableau III

t en heures	0	3	24	32	48	54
k. 10^5	4,31	3,93	3,67	3,33	3,02	2,98

L'activité est donc nettement supérieure à celle observée dans les mêmes conditions (tableau I) mais sans qu'il y ait eu de contact prolongé entre l'acétone et le catalyseur.

Nous avons repris les mêmes expériences en laissant séjourner l'acétone pendant 15 heures en milieu neutre et non plus alcalin. Puis le pH est ramené à 12 et les test effectués comme précédemment (figure 7) (Tableau IV)

Tableau IV

t en heures	0	3	8	30	48	74
k. 10^5	6,99	6,87	6,44	5,22	3,93	2,81

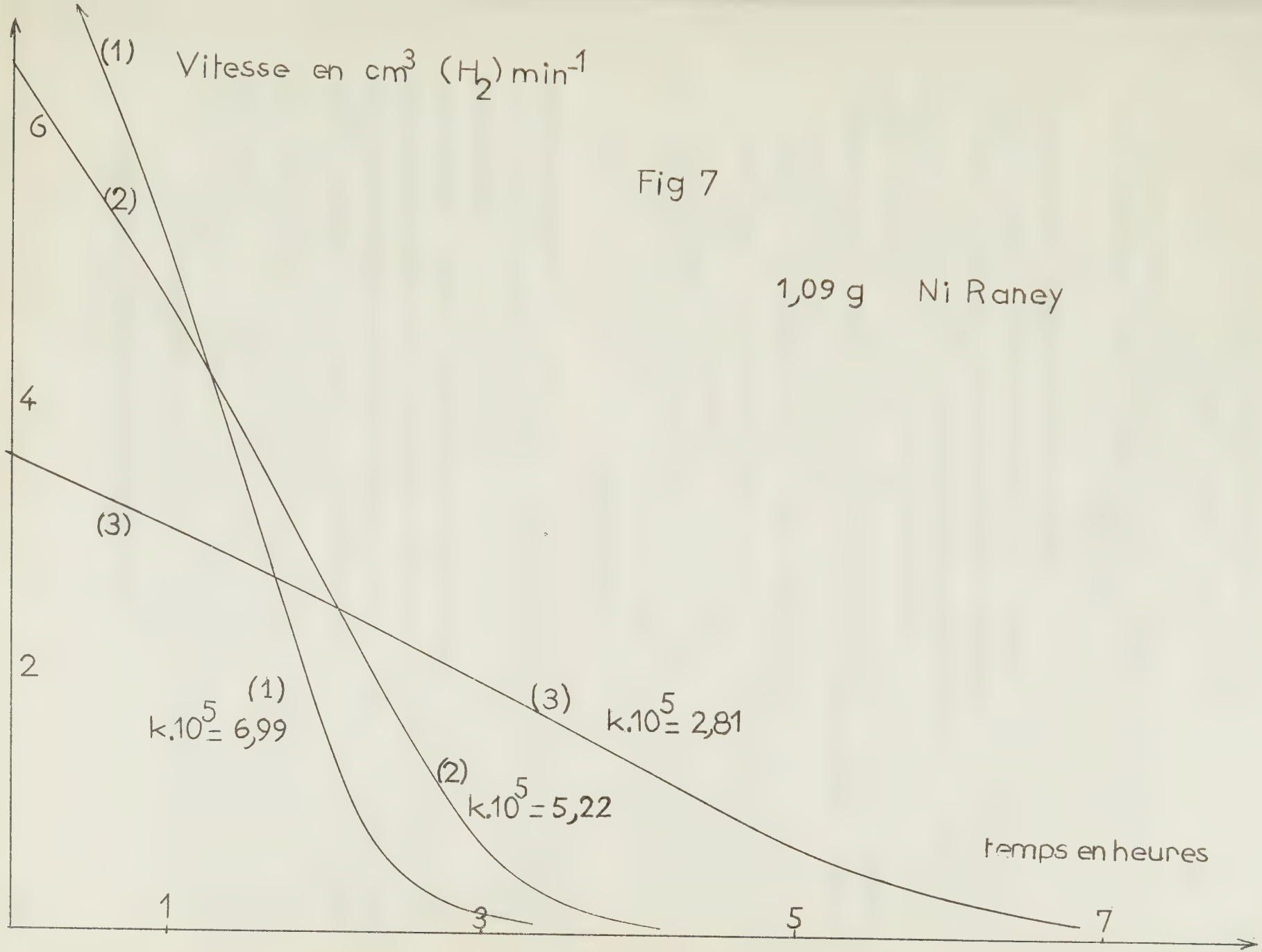


Fig 7

1,09 g Ni Raney

La comparaison des tableaux III et IV représentée par la figure 8 montre que l'exaltation de l'activité due au contact prolongé de l'acétone sur le nickel est plus importante si ce contact a lieu en milieu neutre (courbe 3) qu'en milieu alcalin (courbe 2). La courbe (1) reproduit l'évolution de l'activité d'un catalyseur fonctionnant à pH 12 sans prétraitement.

IV-Interprétation

Les résultats précédemment exposés: vieillissement dû à la seule présence de l'hydrogène et du solvant, exaltation de l'activité par contact prolongé de l'acétone, nous amènent à émettre l'hypothèse qu'une certaine fraction de l'hydrogène s'adsorbe fortement sur le nickel au cours du temps. Cette chimisorption bloquerait une fraction de la surface active qui ne pourrait se libérer que par l'action chimique lente d'un accepteur tel que l'acétone. Il y aurait en quelque sorte empoisonnement de la surface par de l'hydrogène fortement lié et régénération par un accepteur en l'absence d'apport extérieur d'hydrogène. Cela étant admis, on peut expliquer le rôle du pH tel que nous l'avons mis en évidence. La désorption de l'hydrogène fortement lié est favorisée par un milieu neutre alors que la chimisorption, étape indispensable du mécanisme catalytique, l'est par un milieu alcalin.

Pour étayer notre hypothèse, il fallait trouver un moyen susceptible d'éliminer l'hydrogène fortement fixé sur le nickel avant son emploi. Pour cela nous nous sommes adressés à l'oxydation anodique que nous décrivons dans le chapître suivant.

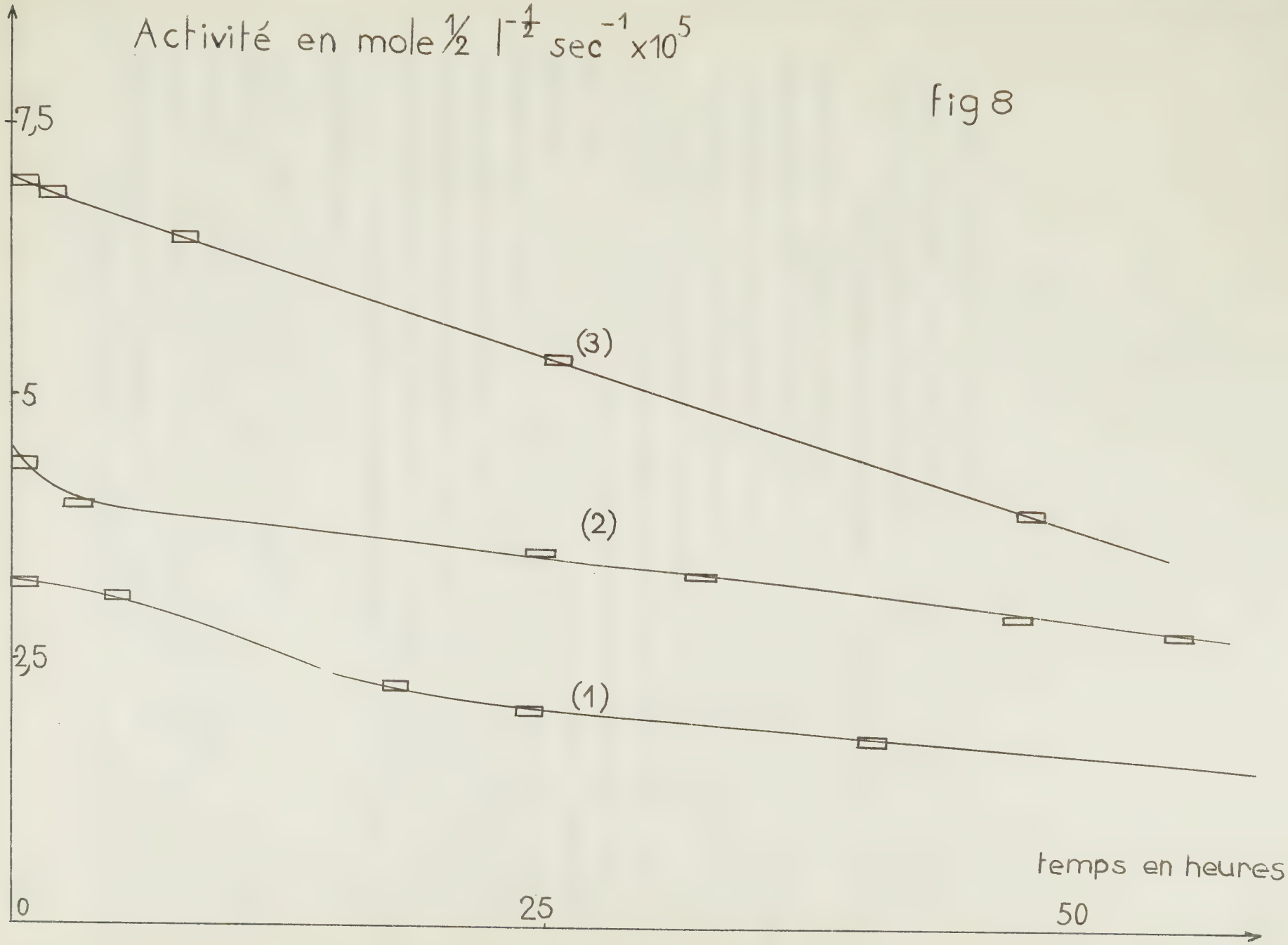

Activité en mole ½ l⁻½ sec⁻¹ x10⁵
7,5
5
2,5
(3)
(2)
(1)
0
25
50
temps en heures

fig 8

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DESORPTION ANODIQUE ET DE SON INFLUENCE SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE

Nous avons observé que la plus grande partie de l'hydrogène pouvait être désorbée du nickel RANEY par voie électrochimique. On réalise cette désorption par oxydation anodique de l'hydrogène fixé sur le nickel.

L'étude que nous avons faite a montré que cette méthode de désorption, si elle est bien conduite, ne détruit pas l'activité catalytique.

I-MODE OPERATOIRE

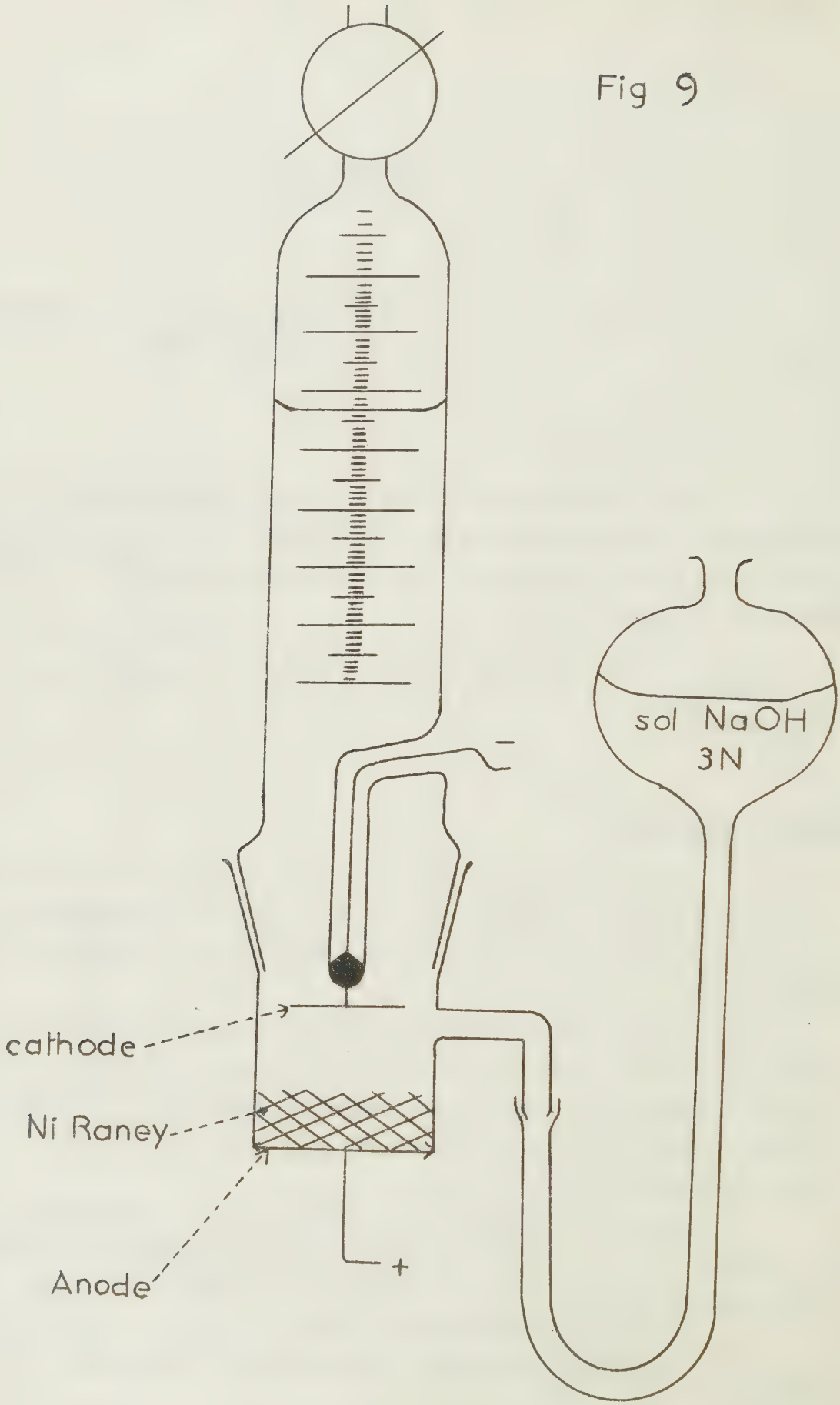
Le nickel RANEY est placé sur l'anode de l'appareil schématisé dans la figure (9). Cette anode est un disque de platine servant de fond à la cellule; l'étanchéité est assurée au moyen de piscéine.

La partie supérieure est une éprouvette graduée à laquelle est fixé un deuxième disque de platine fonctionnant comme cathode. Les deux parties de la cellule sont reliées par un rodage conique. L'électrolyte est une solution de soude 3N, introduit à l'aide d'une contre-burette.

Lorsqu'on établit une différence de potentiel constante de environ 2 volts entre les électrodes, on observe un dégagement d'hydrogène à la cathode et rien ne se dégage à l'anode.

Le volume d'hydrogène recueilli dans l'éprouvette graduée permet de mesurer la quantité équivalente d'hydrogène consommé sur

Fig 9



le nickel.

Si on maintient constante la différence de potentiel et si on enregistre l'intensité du courant, on obtient la courbe de la fig.(10). Celle-ci présente d'abord un palier puis s'infléchit brutalement. Si l'oxydation anodique est poursuivie au-delà du palier, elle concerne alors le catalyseur et détruit progressivement et irréversiblement son activité. Au cours de l'électrolyse limitée au palier, on recueille environ 120 cm^3 d'hydrogène par gramme de nickel, ce qui correspond à une quantité équivalente d'hydrogène initialement fixé sur le nickel de RANEY. Ce volume est en accord avec les valeurs données par MOZINGO[8], FRIEDLIN[13] et SOKOLSKII[34], mais supérieur à celui obtenu par EMMETT[15] qui désorbe le catalyseur à 500°C et ne trouve que 80 cm^3.

En arrêtant l'oxydation anodique juste après l'infléchissement de la courbe d'intensité, on obtient un nickel qui après séchage peut être mis à l'air. Il ne résulte de ce contact qu'un léger échauffement. Cela prouve la responsabilité de l'hydrogène dans le phénomène de la pyrophoricité. De plus, un tel catalyseur séché et exposé à l'air, est capable de retrouver toute son activité suivant un processus que nous décrirons plus loin[36].

II - ETUDE DE L'ACTIVITE DU NICKEL RANEY DESORBÉ ANODIQUEMENT ET MAINTENU SOUS LIQUIDE.

Nous opérons comme précédemment et procédons à des tests successifs d'activité à pH 12.

Dès le début de l'agitation on observe une reprise rapide et importante d'hydrogène (50 cm^3/g) (courbe 1, fig.13). Après une heure d'agitation le catalyseur fixe encore un peu d'hydrogène à une vitesse à peine mesurable et nous effectuons une première addition de 2 cm^3 d'acétone. On obtient la courbe 1 de la figure 1 .

Le catalyseur passe par un maximum d'activité, laquelle décroît ensuite, comme le montre les résultats rassemblés dans le tableau V.

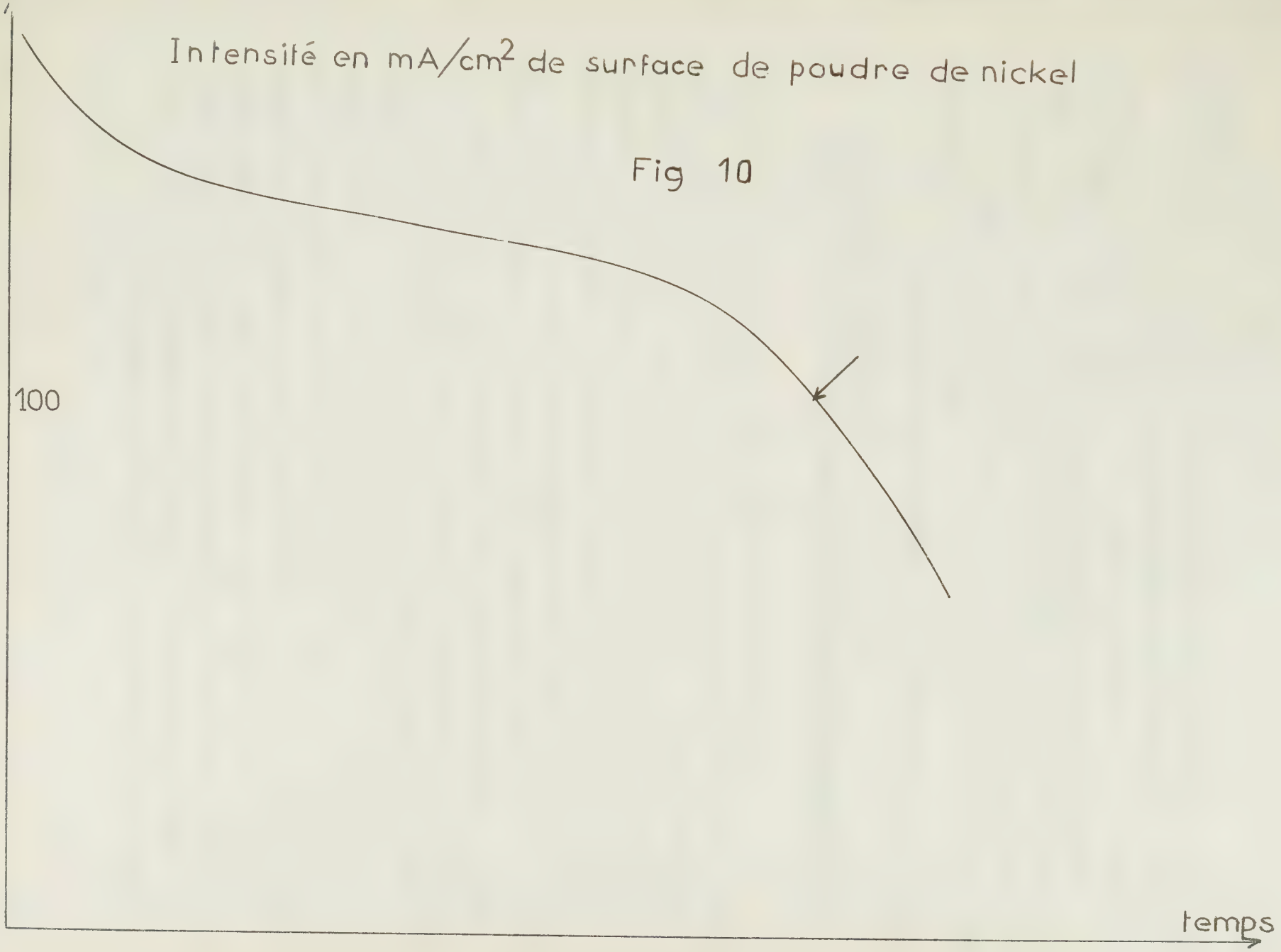
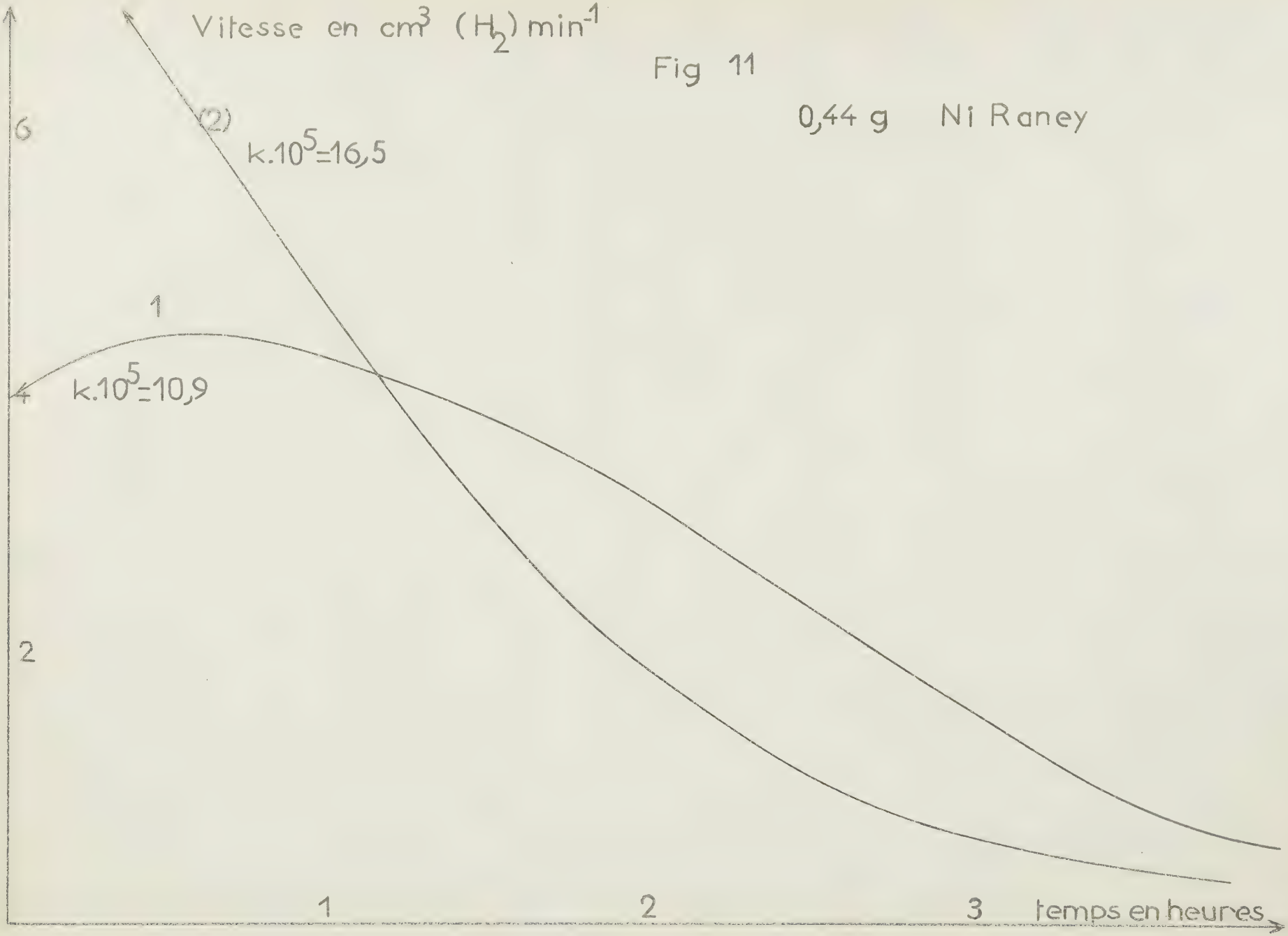
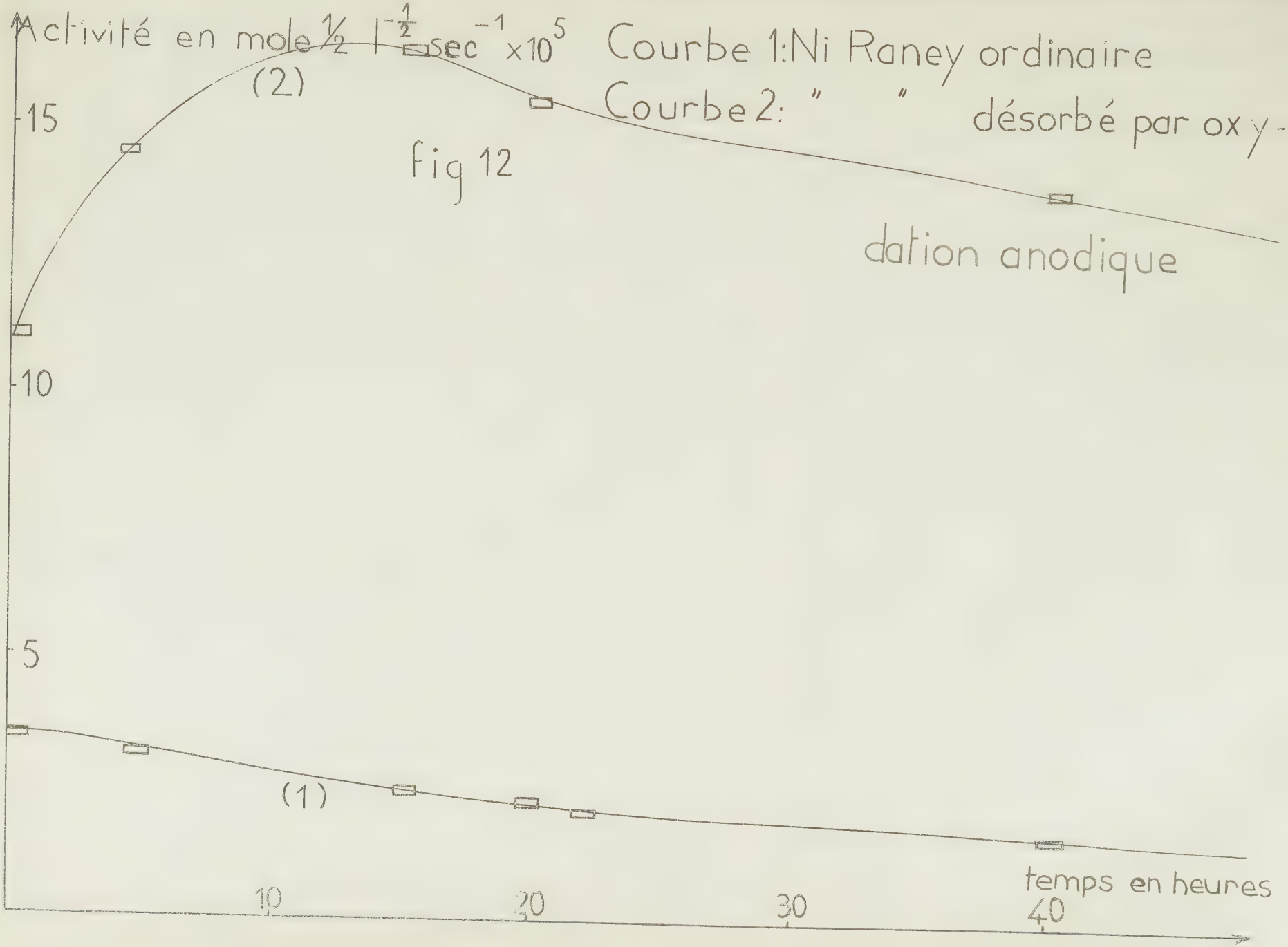


Fig 10


Vitesse en cm³ (H₂) min⁻¹
Fig 11
0,44 g Ni Raney
6
(2)
k.10⁵=16,5
1
k.10⁵=10,9
4
2
1
2
3
temps en heures



Courbe 1: Ni Raney ordinaire

Courbe 2: " " désorbé par oxy-dation anodique

fig 12

Tableau V

t en heures	1	4	15	20	40
k. 10^5	10,9	14,5	16,5	15,6	14,0

Les valeurs de la vitesse spécifique rapportées à 1 g de catalyseur indiquent une activité 4 à 5 fois supérieure à celle du catalyseur ordinaire dont les valeurs sont données dans le tableau I et sont comparées dans la figure 12.

III-Activité du nickel RANEY désorbé anodiquement, séché et conservé à l'air

Le comportement du catalyseur préalablement désorbé et séché ne diffère de celui étudié précédemment que par le mode de reprise de l'hydrogène. Alors que le nickel maintenu sous liquide après désorption anodique reprend rapidement de l'hydrogène dès le début de l'agitation (courbe 1, fig.13) le nickel exposé à l'air reprend de l'hydrogène suivant la courbe 2, la fixation rapide n'apparaissant qu'après 1 heure environ d'agitation. Une légère augmentation de la température (50°C au lieu de 20°C) diminue notablement cette période.

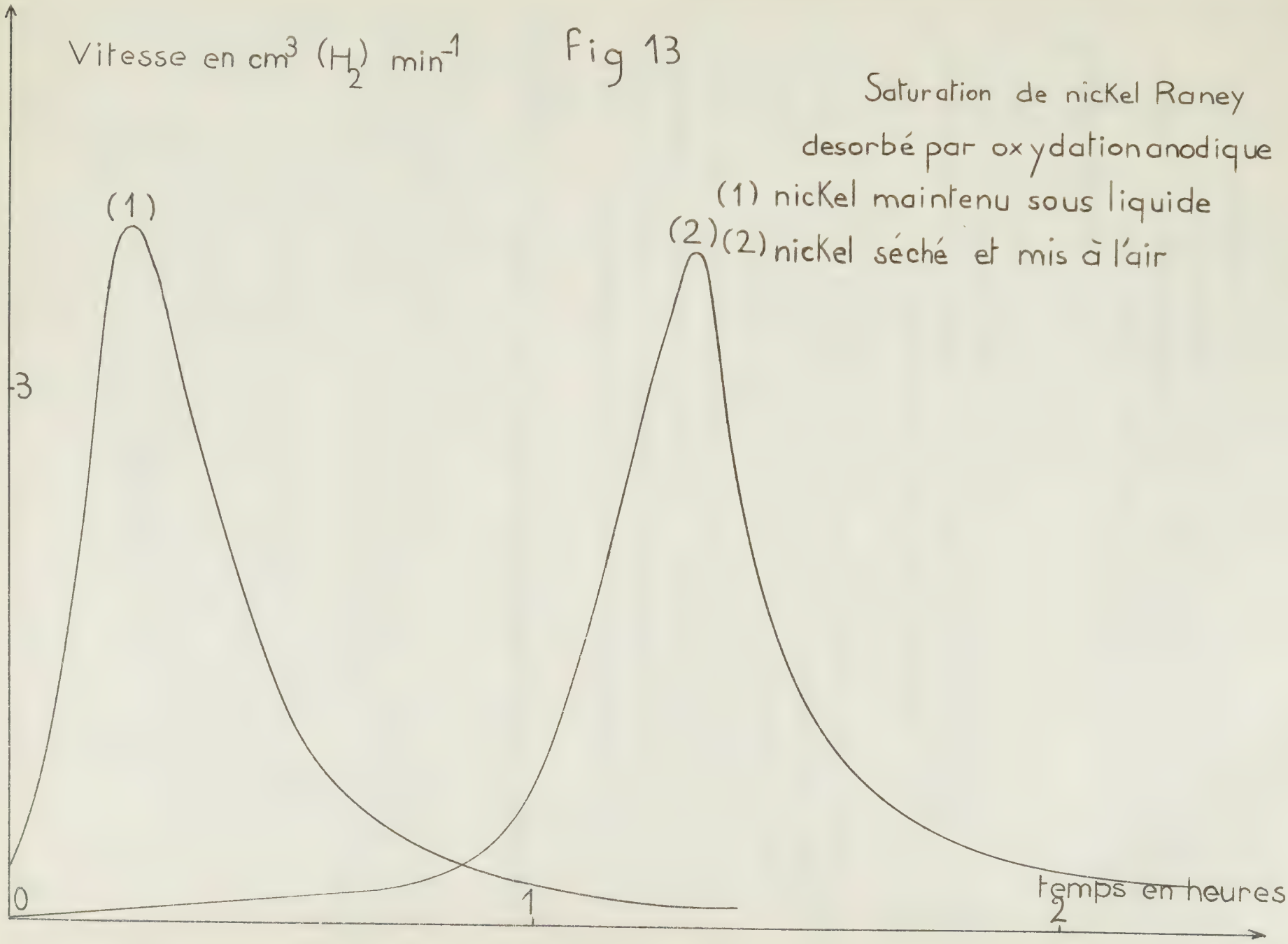
On procède ensuite à des tests successifs d'hydrogénation. Le catalyseur se comporte de la même façon que le catalyseur maintenu sous liquide. Après 20 heures d'agitation il atteint un maximum d'activité : k . 10^5 = 12,0.

IV-Interprétation

Cette étude a montré que la désorption électrochimique exaltait considérablement l'activité catalytique du nickel RANEY.

Pour expliquer ce phénomène il faut admettre l'ionisation de l'hydrogène suivant le schéma $Ni^- H^+$; mais ce mode de liaison

Fig 13


Vitesse en cm^3 (H_2) min^{-1}
Saturation de nickel Raney
desorbé par oxydation anodique
(1) nickel maintenu sous liquide
(2) nickel séché et mis à l'air
(1)
(2)
3
0
1
2
temps en heures

est incompatible avec les processus catalytiques qui exigent des liaisons nickel-hydrogène de faible énergie.

Aussi faut-il admettre qu'une partie des protons se désorbent dans la solution, aidés en cela par l'action des OH^- d'une solution alcaline. Sur le nickel ainsi chargé négativement peuvent ensuite s'adsorber des atomes d'hydrogène actifs; en effet le nickel possède des trous électroniques dans la couche d et comme tel se comporte en accepteur d'électrons. Mais si, comme nous l'avons vu, il se produit un encombrement électronique trop important le nickel perd son activité catalytique. La désorption anodique procède alors à la fois au nettoyage des sites et au nettoyage électronique du métal et lui restitue son activité catalytique. Une telle explication appelle une confirmation. Nous pensons qu'une étude de la chimisorption de l'hydrogène sur le catalyseur nous l'apportera.

CONCLUSION

L'étude du nickel RANEY nous a conduit d'abord à mettre au point une technique expérimentale permettant de déterminer avec précision et d'une façon reproductible l'activité de ce catalyseur. Cette méthode conduit à la mesure de la vitesse instantanée d'une réaction d'hydrogénation d'où l'on peut déduire l'ordre et la vitesse spécifique.

Comme réaction test nous avons choisi l'hydrogénation de l'acétone en milieux aqueux. L'influence de différents paramètres a été mise en évidence, en particulier celle du pH et de l'acétone. Cette dernière étude nous a montré que le contact prolongé du réactif et du catalyseur, en dehors de tout apport extérieur d'hydrogène, se traduisait par une exaltation passagère de l'activité du nickel. Cela nous a conduit à admettre qu'une certaine fraction de l'hydrogène fixé initialement sur le catalyseur empoisonne en partie la surface active, et que cet empoisonnement pourrait être diminué en combinant à l'acétone l'hydrogène fortement fixé.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons pensé éliminer tout d'abord l'hydrogène retenu par le nickel. Pour cela nous avons mis au point une méthode de désorption électrochimique du nickel RANEY. Le nickel ainsi désorbé perd son caractère pyrophorique bien que l'on observe un échauffement encore notable lors de sa mise à l'air. Remis en contact avec l'hydrogène, il fait preuve d'une activité très supérieure (4 à 5 fois) à celle d'un catalyseur fraichement préparé et n'ayant pas subi d'oxydation anodique.

Le fait d'avoir pu désorber le nickel RANEY de la plus grande partie de l'hydrogène qu'il retient nous permet de préciser la nature des liaisons nickel-hydrogène. Le schéma $Ni^{-} H^{+}$ confirmé expérimentalement par la désorption électrochimique, est en accord

avec les mesures potentiométriques faites par AUBRY[12] puis par KAGAN[35]. De même ceci est en accord avec l'état structural initial du nickel dans l'alliage puisque dans la combinaison Ni-Al le nickel se comporte comme accepteur d'électrons vis à vis de l'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

1 - M. RANEY U.S. Patent 1 563 767 (Dec.1,1925)

2 - German Patent 408 811 (Apr.1928)

3 - British Patent 282 112 (Dec.1927)

4 - Russian Patent 38 127 (1933)

5 - PAUL R. Bull.Soc.Chim.1940, 7, 296

6 - CORNUBERT R. et PHELISSE J. Bull.Soc.Chim.1952,19, 399

7 - COVERT L.W et ADKINS H.R. J.Am.Chem.Soc.1932,54, 4116

8 - MOZINGO R. Org.Synthses 1941,21, 15

9 - ADKINS H. et BILLICA H.R. J.Am.Chem.Soc.1948,70, 695

10 - KRAUSE A. Roczn.Chem.Polska 1959,33,841

11 - KOKES R.J. et EMMETT P.H. J.Am.Chem.Soc.1960,82, 4497

12 - AUBRY J. Thèse Grenoble 1941

13 - FREIDLIN L. Kh. et ZIMINOVA N.I.,Doklady Akad.Nauk.1950,74,955

14 - BOUGAULT J. Bull.Soc.Chim. 1938, 5, 1699

15 - KOKES R.J. et EMMETT P. H. J.Am.Chem.Soc. 1959,81, 5032

16 - FREIDLIN L.Kh. et RUDNEVA K.H.,Bull.Akad.Sci.U.S.S.R. Div.Chem.Sci. 417, 21, 1954

17 - SWIETERING, Acte du 2ème Congrès International de Catalyse, Paris 1960 1, 1245

18 - AUBRY J. Bull.Soc.Chim. 1937, 4, 1974

19 - MOREAU A. Thèse Nancy 1959

20 - CSÜROS Z. et PETRO J. Acta Chim.Acad.Hungar. 1959, 19, 221 et 379. 20, 129

21 - SMITH G.B.L. et LIEBER E. J.Am.Chem.Soc. 1941, 63, 1192

22 - NISHIMURA Sh. et URUSHIBARA Y.,Bull.Chem.Soc.Jap.1957,30,199

23 - LIEBER E. et MORRITZ F.E. Adv.in Catalysis 1953, 5, 417

24 - CSÜROS Z. et PETRO J. Acta Chim.Acad.Sci.Hungar.1958, 17, 289

25 - VANDAEL Ind.Chim.Belge 1952, 17, 581

26 - KUBOMATSU T. et WATANABE Sh. Science and Ind.(Japan) 1955, 29, 306

27 - KAGAN H., BONNEMAY M., MENARD J. et TRAMBOUZE Y. Bull.Soc.Chim.1961, 5, 931

28 - ALLEN M. J. Anal.Chem. 1950, 22, 804

29 - LAMPHERE R.W. Anal.Chem. 1951, 23, 258

30 - FARRINGTON P.S. et SAWYER D.T., J.Am.Chem.Soc.1956, 78, 5536

31 - DUBOIS J.E. Z. Electrochem. 1960, 64, 143

32 - WEHNER P. et HINDMAN J.C. J.Am. Chem.Soc. 1950, 72, 3911

33 - BOURGAULT P.L. et CONWAY B.E. Electroanalytical Chemistry 1959, 1, 8

34 - SOKOLSKI D.B. Doklady Akad.Nauk.1954, 94, 493

35 - KAGAN H. Thèse Paris 1962

36 - Brevet déposé

37 - Brevet Allemand N° 1 213 191 (Dec.1957)

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - PREPARATION DU NICKEL RANEY ET METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE SON ACTIVITE

I. Préparation du catalyseur 5
II. Méthode expérimentale d'étude de l'activité du nickel RANEY 6

CHAPITRE II - ETUDE DE L'ACTIVITE DU NICKEL RANEY EN MILIEU AQUEUX. ROLE DU pH ET DE L'ACCEPTEUR D'HYDROGENE

I. Mode opératoire 13
II. Variation de l'activité en fonction du temps et du pH 15
III. Influence de l'acétone sur l'activité... 17
IV. Interprétation 18

CHAPITRE III- ETUDE DE LA DESORPTION ANODIQUE ET DE SON INFLUENCE SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE

I. Mode opératoire 19
II. Etude de l'activité du nickel RANEY désorbé anodiquement et maintenu sous liquide 20
III. Activité du nickel RANEY désorbé anodiquement séché et conservé à l'air 21
IV. Interprétation 21

CONCLUSION 23

BIBLIOGRAPHIE 25

Vu :

Les Membres du Jury ,

MM. PRETTRE
EYRAUD Ch.
TEICHNER
TRAMBOUZE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le Doyen
l'Assesseur,
Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 30 Mars 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS